

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-168629

(43)Date of publication of application : 13.06.2003

(51)Int.Cl. H01G 9/02

(21)Application number : 2002-238928

(71)Applicant : MITSUBISHI PAPER MILLS LTD

(22)Date of filing : 20.08.2002

(72)Inventor : TSUKUDA TAKAHIRO
MIDORIKAWA MASATOSHI
TAKAOKA KAZUCHIYO

(30)Priority

Priority number : 2001261201
2001267078
2001286370Priority date : 30.08.2001
04.09.2001
20.09.2001

Priority country : JP

JP

JP

(54) SEPARATOR FOR CAPACITOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a separator for capacitor superior in heat resistance, electrolyte-holding ability, and internal short-circuit preventing property.

SOLUTION: This separator for capacitor is made of wet type nonwoven fabric containing a high polymer with a melting point or thermal decomposition temperature of 250° C or higher, and its specific surface area is 4 m²/g or more. It preferably contains a fibrillation high polymer whose specific surface area is 16 m²/g or more and weight-average fiber length is between 0.2 and 2 mm.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.07.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-168629
(P2003-168629A)

(43) 公開日 平成15年6月13日 (2003.6.13)

(51) Int.Cl.⁷

H 0 1 G 9/02

識別記号

3 0 1

F I

H 0 1 G 9/02

9/00

データベース* (参考)

3 0 1

3 0 1 C

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2002-238928 (P2002-238928)

(22) 出願日 平成14年8月20日 (2002.8.20)

(31) 優先権主張番号 特願2001-261201 (P2001-261201)

(32) 優先日 平成13年8月30日 (2001.8.30)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願2001-267078 (P2001-267078)

(32) 優先日 平成13年9月4日 (2001.9.4)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願2001-286370 (P2001-286370)

(32) 優先日 平成13年9月20日 (2001.9.20)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003980

三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

(72) 発明者 佃 貴裕

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
製紙株式会社内

(72) 発明者 緑川 正敏

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
製紙株式会社内

(72) 発明者 高岡 和千代

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
製紙株式会社内

(54) 【発明の名称】 キャパシタ用セパレーター

(57) 【要約】

【課題】耐熱性、電解液保持性、内部短絡防止性に優れたキャパシタ用セパレーターを提供する。

【解決手段】融点または熱分解温度が250℃以上の高分子を含有する湿式不織布からなるキャパシタ用セパレーターであって、比表面積が4m²/g以上であることを特徴とするキャパシタ用セパレーター。比表面積が16m²/g以上で、重量平均繊維長が0.2mm~2mmの範囲にあるフィブリル化高分子を含有することが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 融点または熱分解温度が250℃以上の高分子を含有する湿式不織布からなるキャパシタ用セパレーターであって、比表面積が4 m²/g以上であることを特徴とするキャパシタ用セパレーター。

【請求項2】 比表面積が16 m²/g以上で、重量平均繊維長が0.2 mm～2 mmの範囲にあるフィブリル化高分子を含有することを特徴とする請求項1記載のキャパシタ用セパレーター。

【請求項3】 高分子が、全芳香族ポリアミドであることを特徴とする請求項1または2記載のキャパシタ用セパレーター。

【請求項4】 高分子が、全芳香族ポリエステルであることを特徴とする請求項1または2記載のキャパシタ用セパレーター。

【請求項5】 キャパシタが、電気二重層キャパシタであることを特徴とする請求項1～4の何れかに記載のキャパシタ用セパレーター。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐熱性、電解液保持性、内部短絡防止性に優れるキャパシタ用セパレーターに関するものである。

【0002】

【従来の技術】キャパシタ用セパレーターに要求される最も重要な特性として電解液保持性が挙げられる。この電解液保持性が低い場合には、キャパシタの内部抵抗が高くなってしまい、その結果、キャパシタの容量不足、電圧低下、短寿命化などの問題が生じる。

【0003】また、キャパシタ用セパレーターにピンホールと呼ばれる大きな貫通孔があると、脱落した電極活物質が貫通孔を通過して内部短絡し、キャパシタの歩留まりが低下する問題が生じる。

【0004】キャパシタの製造工程において、電極およびキャパシタ用セパレーターに含まれる水分を除去する目的で、電極とセパレーターと一緒に巻き付けた状態または積層した状態で150℃以上の高温で数時間～1日程度処理することが一般に行われている。最近では処理温度がますます高くなる傾向にある。そのため、ポリオレフィンの多孔質体では溶融してしまい、セルロース繊維からなる多孔質体では炭化するため、これらの素材以外の耐熱性に優れるセパレーターが要望されている。また、リフロー対応実装型キャパシタもあり、耐熱性に優れるセパレーターが要望されている。

【0005】以上の理由から耐熱性、電解液保持性、内部短絡防止性の3つの特性に優れるキャパシタ用セパレーターが求められており、これらの問題を解決するには、フィブリル化高分子を含有する緻密な湿式不織布を用いることが有効である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来技術に見られる上記問題点を解決するものである。即ち、本発明の目的は、耐熱性、電解液保持性、内部短絡防止性に優れるキャパシタ用セパレーターを提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題点を解決するため鋭意検討した結果、耐熱性に優れる高分子およびキャパシタ用セパレーターの比表面積について検討を重ねた結果、厚みが薄くても、耐熱性、電解液保持性、内部短絡防止性に優れるキャパシタ用セパレーターを実現できることを見出し、本発明に至ったものである。

【0008】すなわち、本発明は、融点または熱分解温度が250℃以上の高分子を含有する湿式不織布からなるキャパシタ用セパレーターであって、比表面積が4 m²/g以上であることを特徴とするキャパシタ用セパレーターである。

【0009】本発明のキャパシタ用セパレーターにおいては、比表面積が16 m²/g以上で、重量平均繊維長が0.2 mm～2 mmの範囲にあるフィブリル化高分子を含有することが好ましい。

【0010】本発明においては、高分子が、全芳香族ポリアミドであることが好ましい。

【0011】本発明においては、高分子が、全芳香族ポリエステルであることが好ましい。

【0012】本発明においては、キャパシタが、電気二重層キャパシタであることが好ましい。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明のキャパシタ用セパレーターについて詳細に説明する。

【0014】本発明におけるキャパシタとは、対向する2つの電極間に誘電体または電気二重層を挟んだ形で構成されてなる蓄電機能を有するものである。前者はアルミ電解コンデンサやタンタル電解コンデンサが挙げられ、後者は電気二重層キャパシタが挙げられる。キャパシタの電極としては、一对の分極性電極、片方が分極性電極でもう片方が非分極性電極の組み合わせの何れでも良い。電解液としては水溶液系、有機溶媒を用いる有機電解液の何れでも良い。

【0015】有機電解液としては、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、アセトニトリル、プロピオニトリル、 γ -ブチロラクトン、 α -メチル- γ -ブチロラクトン、 β -メチル- γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、3-メチル- γ -バレロラクトン、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジメチルスルホラン、スルホラン、エチレングリコール、プロピレングリコール、

メチルセルソルブなどの有機溶媒にイオン解離性の塩を溶解させたもの、イオン性液体（固体溶融塩）等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0016】本発明における融点または熱分解温度が250℃以上の高分子としては、ナイロン66、全芳香族ポリアミド、全芳香族ポリアゾ化合物、全芳香族ポリエステル、全芳香族ポリエステルアミド、全芳香族ポリエーテル、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、ポリ-p-フェニレンベンゾビスチアゾール（PBZT）、ポリ-p-フェニレンベンゾビスオキサゾール（PBO）、ポリベンゾイミダゾール（PBI）、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、ポリアミドイミド（PAI）、ポリイミド、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）などが挙げられ、これら単独でも良いし、2種類以上の組み合わせでも良い。PBZTはトランス型、シス型の何れでも良い。ナイロン66以外にも、全芳香族ではない芳香族ポリアミドや芳香族ポリエステルの中には、モノマーの種類と比率によっては、融点または熱分解温度が250℃以上のものがあり、これらを用いることができる。

【0017】上記した、融点または熱分解温度が250℃以上の高分子の中でも、液晶性のためフィブリル化しやすい全芳香族ポリアミド、特にパラ系全芳香族ポリアミドと全芳香族ポリエステルが好ましい。全芳香族ポリエステルは、吸湿率が著しく低い特徴があるため、有機電解液を用いるキャパシタには特に好ましい。

【0018】パラ系全芳香族ポリアミドは、ポリ-p-フェニレンテレフタルアミド（PPTA）、ポリ-p-ベンズアミド、ポリ-p-アミドヒドラジド、ポリ-p-フェニレンテレフタルアミド-3,4-ジフェニルエーテルテレフタルアミドなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0019】全芳香族ポリエステルは、芳香族ジオール、芳香族ジカルボン酸、芳香族ヒドロキシカルボン酸などのモノマーを組み合わせて、組成比を変えて合成される。例えばp-ヒドロキシ安息香酸と2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸との共重合体が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0020】本発明におけるフィブリル化高分子とは、主に繊維軸と平行な方向に非常に細かく分割された部分を有する繊維状で、少なくとも一部が繊維径1μm以下になっている高分子を指す。本発明においては、比表面積が16m²/g以上で、重量平均繊維長が0.2mm～2mmの範囲にあるフィブリル化高分子を含有することが好ましいが、比表面積が16m²/g未満のフィブリル化高分子を含有しても良い。

【0021】本発明のフィブリル化高分子は、高圧ホモジナイザー、リファイナー、ビーター、ミル、摩砕装置などを用いて製造され、高分子の種類と目標とする比表面積によって、使用する装置を選択する。

【0022】高圧ホモジナイザーとは、対象物に少なくとも10kg/cm²以上、好ましくは200～1000kg/cm²、さらに好ましくは400～1000kg/cm²の圧力を加えてオリフィスを通して、急速に減圧、減速させることにより生じる剪断力をもって対象物をフィブリル化することができる装置である。高分子の場合は、この剪断力によって、主として繊維軸と平行な方向に引き裂き、ほぐすような力として与えられ、次第にフィブリル化する。具体的には、高分子の繊維やペレットを長さ5mm以下、好ましくは3mm以下に切断したもの、あるいは予めバルブ状にしたものを原料とし、これを水に分散させて懸濁液とする。懸濁液の濃度は質量百分率で最大25%、好ましくは1～10%であり、さらに好ましくは、1～2%である。この懸濁液を高圧ホモジナイザーに導入し、少なくとも10kg/cm²、好ましくは200～1000kg/cm²、さらに好ましくは400～1000kg/cm²の圧力を加え、この操作を数回～数十回繰り返して高圧ホモジナイザーに通過させる。場合によって、界面活性剤など薬品を添加して処理しても良い。

【0023】フィブリル化高分子は、非常に細いため、繊維本数が相当多く存在するだけでなく、アスペクト比が非常に大きいため、フィブリル同士や他の繊維との絡み合う頻度が高く、緻密で細孔の小さな湿式不織布を形成することができる。そのため、電解液保持性と内部短絡防止性に優れるキャパシタ用セパレーターが得られる。

【0024】本発明における比表面積は、BET1点法により測定して求めることができ、重量平均繊維長は、繊維にレーザー光を当てて得られる偏光特性を利用した市販の繊維長測定器を用いることによって求めることができる。

【0025】本発明のキャパシタ用セパレーターは、比表面積が4m²/g以上であることを特徴とする。本発明のキャパシタ用セパレーターは、湿式不織布からなるが、キャパシタ用セパレーターの比表面積は、必ずしも湿式不織布を構成する材料の比表面積とその構成比から算出される比表面積にはならない。それは、構成材料の一部が熱融着していたり、熱圧処理されて、一部フィルム化している場合があるためである。本発明のキャパシタ用セパレーターの比表面積が4m²/g未満の場合は、電解液保持性が低めになり、抵抗が高くなりやすい。

【0026】本発明のキャパシタ用セパレーターは、天然セルロース繊維、溶剤紡糸セルロース繊維、アクリル、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、芳香族ポリエステル、芳香族ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体、エチレン-

酢酸ビニル共重合体などの樹脂からなる単繊維や複合繊維、これらをフィブリル化したものやバクテリアセルロースを適量含有しても良い。これらの中でも、水溶液系、有機電解液系にかかわらず、電解液に対する濡れ性に優れるポリアミドや芳香族ポリアミド、キャパシタ用セパレーターの強度を強める効果を有するフィブリル化セルロースやバクテリアセルロースが好ましい。

【0027】本発明におけるフィブリル化セルロースとは、リントーをはじめとする各種パルプ、リント、溶剤紡糸セルロースなどを原料とし、例えば高圧ホモジナイザー、リファイナー、ビーター、摩砕装置などを用いてフィブリル化されたもので、少なくとも一部が繊維径 $1\mu\text{m}$ 以下になっており、平均繊維長が 2mm 以下、好ましくは 1mm 以下のものを指す。フィブリル化セルロースは、わずかな量でもキャパシタ用セパレーターの引張強度や突刺強度を向上させる点で優れている。

【0028】本発明におけるバクテリアセルロースとは、微生物が産生するバクテリアセルロースのことを指す。このバクテリアセルロースは、セルロースおよびセルロースを主鎖とするヘテロ多糖を含むものおよび β -1, 3、 β -1, 2等のグルカンを含むものである。ヘテロ多糖の場合のセルロース以外の構成成分はマンノース、フルクトース、ガラクトース、キシロース、アラビノース、ラムノース、グルクロン等の六炭糖、五炭糖および有機酸等である。これらの多糖は単一物質で構成される場合もあるが、2種以上の多糖が水素結合などで結合して構成されている場合もあり、何れも利用できる。

【0029】本発明におけるバクテリアセルロースを産生する微生物としては、アセトバクター・アセチ・サブスピーシス・キシリナム (*Acetobacter acetisubsp. xylinum*)、ATCC 10821、同パストリアン (*A. pasteurian*)、同ランセンス (*A. rancens*)、サルシナ・ベントリクリ (*Sarcina ventriculi*)、バクテリウム・キシロイデス (*Bacterium xyloides*)、ジュードモナス属細菌、アグロバクテリウム属細菌等でバクテリアセルロースを産生するものを利用することができるが、これらに限定されるものではない。

【0030】本発明におけるキャパシタ用セパレーターは、1層でも良いし、多層で形成されたものでも良い。具体的には、長網抄紙機、短網抄紙機、円網抄紙機、傾斜型抄紙機、これらの中から同種あるいは異種の抄紙機を2つ以上組み合わせたコンビネーションマシンなどを用いて湿式抄紙し、1層あるいは多層に抄き合わせて製造される。多層の場合には、相対的に層毎に粗密の差を持たせても良い。本発明においては、抄紙機の抄紙ワイヤーには80メッシュ以上の目の細かいワイヤーを用いる。湿式抄紙の際に用いる水はイオン交換水が好まし

く、分散助剤やその他添加薬品、剥離剤などは、非イオン性のものが好ましいが、キャパシタの特性に影響を及ぼさない程度であれば、イオン性のものを適量用いても良い。

【0031】本発明におけるキャパシタ用セパレーターの坪量は、特に制限はないが、 $5\sim 50\text{g}/\text{m}^2$ が好ましく、 $8\sim 20\text{g}/\text{m}^2$ がさらに好ましく用いられる。

【0032】本発明におけるキャパシタ用セパレーターの厚みは、特に制限はないが、キャパシタが小型化できること、収容できる電極面積を大きくでき容量を稼げる点から薄い方が好ましい。具体的にはキャパシタ組立時に破断しない程度の強度を持ち、ピンホールが無く、高い均一性を備える厚みとして $10\sim 200\mu\text{m}$ が好ましく用いられ、 $20\sim 100\mu\text{m}$ 、さらには $20\sim 60\mu\text{m}$ がより好ましく用いられる。 $10\mu\text{m}$ 未満では、キャパシタの製造時の短絡不良率が増加するため好ましくない。一方、 $200\mu\text{m}$ より厚くなると、キャパシタに収納できる電極面積が減少するためキャパシタの容量が低いものになる。

【0033】本発明のキャパシタ用セパレーターは、厚み調整、強度向上、不純物除去、耐熱寸法安定性付与などの目的に応じて、熱処理、カレンダー処理、熱圧処理などが施される。

【0034】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳しく説明するが、本発明の内容は実施例に限定されるものではない。

【0035】＜フィブリル化高分子1の作製＞パラ系全芳香族ポリアミド（繊維度2.5dtex、繊維長3mm）を初期濃度5%になるように水に分散させ、ダブルディスクリファイナーを用いて、クリアランスを回数を重ねる毎に狭めながら15回繰返し叩解処理した後、高圧ホモジナイザーを用いて $500\text{kg}/\text{cm}^2$ の条件で25回繰返し処理し、BET比表面積 $17.3\text{m}^2/\text{g}$ 、平均繊維長 0.45mm にフィブリル化された全芳香族ポリアミドを作製した。以下これをフィブリル化高分子1と表記する。

【0036】＜フィブリル化高分子2の作製＞パラ系全芳香族ポリアミド（繊維度2.5dtex、繊維長3mm）を初期濃度5%になるように水に分散させ、ダブルディスクリファイナーを用いて、クリアランスを回数を重ねる毎に狭めながら20回繰返し叩解処理し、BET比表面積 $15.2\text{m}^2/\text{g}$ 、重量平均繊維長 0.55mm にフィブリル化された全芳香族ポリアミドを作製した。以下これをフィブリル化高分子2と表記する。

【0037】＜フィブリル化高分子3の作製＞全芳香族ポリエステル（繊維度2.5dtex、繊維長3mm）を初期濃度5%になるように水に分散させ、ダブルディスクリファイナーを用いてクリアランスを回数を重ねる毎に狭めながら15回繰返し叩解処理した後、高圧ホモジナイザーを用いて $500\text{kg}/\text{cm}^2$ の条件で30回

繰り返し処理し、BET比表面積 $16.4\text{ m}^2/\text{g}$ 、重量平均繊維長 0.32 mm にフィブリル化された全芳香族ポリエステルを作製した。以下これをフィブリル化高分子3と表記する。

【0038】＜フィブリル化高分子4の作製＞全芳香族ポリエステル（繊維度 2.5 d tex 、繊維長 3 mm ）を初期濃度5%になるように水に分散させ、ダブルディスククリファイナーを用いてクリアランスを回数を重ねる毎に狭めながら15回繰り返し叩解処理し、BET比表面積 $10.5\text{ m}^2/\text{g}$ 、重量平均繊維長 0.67 mm にフィブリル化された全芳香族ポリエステルを作製した。以下これをフィブリル化高分子4と表記する。

【0039】＜フィブリル化セルロース1の作製＞リンターを初期濃度5%になるように水に分散させ、ダブルディスククリファイナーを用いて10回繰り返し叩解処理した後、高圧ホモジナイザーを用いて $500\text{ kg}/\text{cm}^2$ の条件で20回繰り返し処理し、平均繊維長 0.4 m で少なくとも一部が繊維径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下にフィブリル化されたフィブリル化セルロース1を作製した。

【0040】実施例1

フィブリル化高分子1を50%、繊維度 0.1 d tex 、繊維長 3 mm のポリエステル繊維20%、芯部に融点 255°C のポリエステル、鞘部に融点 110°C の変性ポリエステルを配した芯鞘複合繊維（繊維度 1.1 d tex 、繊維長 3 mm ）25%、フィブリル化セルロース1を5%の配合比で非イオン性の分散助剤および非イオン性の消泡剤とともにパルパーを用いてイオン交換水中に分散させ、所定濃度に希釈したスラリー1を調製した。円網抄紙機を用いて湿式抄紙し、坪量 $20\text{ g}/\text{m}^2$ 、厚み $55\text{ }\mu\text{m}$ の湿式不織布を作製した。該不織布の両面を、 200°C に加熱した直径 1.2 m のドラムロールに速度 $20\text{ m}/\text{min}$ で接触させて熱処理し、キャパシタ用セパレーター1とした。

【0041】実施例2

フィブリル化高分子1を30%、繊維度 0.1 d tex 、繊維長 3 mm のアクリル繊維40%、実施例1で用いた芯鞘複合繊維25%、フィブリル化セルロース1を5%の配合比にした以外は、実施例1と同様にしてスラリー2を調製した。円網抄紙機を用いて湿式抄紙し、坪量 $20\text{ g}/\text{m}^2$ 、厚み $55\text{ }\mu\text{m}$ の湿式不織布を作製した。該不織布の両面を、 190°C に加熱した直径 1.2 m のドラムロールに速度 $20\text{ m}/\text{min}$ で接触させて熱処理し、キャパシタ用セパレーター2とした。

【0042】実施例3

フィブリル化高分子1を30%、フィブリル化高分子2を25%、繊維度 0.3 d tex 、繊維長 3 mm のナイロン66繊維15%、実施例1で用いた芯鞘複合繊維25%、フィブリル化セルロース1を5%の配合比にした以外は、実施例1と同様にしてスラリー3を調製した。円網抄紙機を用いて湿式抄紙し、坪量 $20\text{ g}/\text{m}^2$ 、厚み

$58\text{ }\mu\text{m}$ の湿式不織布を作製した。該不織布の両面を、 190°C に加熱した直径 1.2 m のドラムロールに速度 $20\text{ m}/\text{min}$ で接触させて熱処理し、キャパシタ用セパレーター3とした。

【0043】実施例4

フィブリル化高分子1の代わりにフィブリル化高分子2を50%配合した以外は実施例1と同様にしてスラリー4を調製した。短網抄紙機を用いて湿式抄紙し、坪量 $20\text{ g}/\text{m}^2$ 、厚み $60\text{ }\mu\text{m}$ の湿式不織布を作製した。該湿式不織布の両面を、 190°C に加熱した直径 1.2 m のドラムロールに速度 $20\text{ m}/\text{min}$ で接触させて熱処理し、キャパシタ用セパレーター4とした。

【0044】実施例5

フィブリル化高分子3を40%、繊維度 0.1 d tex 、繊維長 3 mm のアクリル繊維30%、実施例1で用いた芯鞘複合繊維25%、フィブリル化セルロース1を5%の配合比にした以外は実施例1と同様にしてスラリー5を調製した。傾斜型抄紙機を用いて湿式抄紙し、坪量 $20\text{ g}/\text{m}^2$ 、厚み $55\text{ }\mu\text{m}$ の湿式不織布を作製した。該湿式不織布の両面を、 210°C に加熱した直径 1.2 m のドラムロールに速度 $20\text{ m}/\text{min}$ で接触させて熱処理し、キャパシタ用セパレーター5とした。

【0045】実施例6

フィブリル化高分子4を50%、繊維度 0.1 d tex 、繊維長 3 mm のポリエステル繊維25%、実施例1で用いた芯鞘複合繊維25%の配合比にした以外は実施例1と同様にしてスラリー6を調製した。傾斜型抄紙機を用いて湿式抄紙し、坪量 $20\text{ g}/\text{m}^2$ 、厚み $55\text{ }\mu\text{m}$ の湿式不織布を作製した。該湿式不織布の両面を、 200°C に加熱した直径 1.2 m のドラムロールに速度 $20\text{ m}/\text{min}$ で接触させて熱処理し、キャパシタ用セパレーター6とした。

【0046】比較例1

フィブリル化高分子1を50%、繊維度 0.1 d tex 、繊維長 3 mm のポリエステル繊維50%の配合比で非イオン性の分散助剤および非イオン性の消泡剤とともにパルパーを用いてイオン交換水中に分散させ、所定濃度に希釈したスラリー7を調製した。傾斜型短網抄紙機を用いて湿式抄紙し、坪量 $20\text{ g}/\text{m}^2$ 、厚み $55\text{ }\mu\text{m}$ の湿式不織布を作製した。該不織布を、 220°C に設定された一對の熱カレンダーを用いて、線圧 $4.7\text{ kN}/\text{cm}$ で加圧処理して厚みを $25\text{ }\mu\text{m}$ に調整し、キャパシタ用セパレーター7とした。

【0047】比較例2

フィブリル化高分子1を20%、繊維度 0.1 d tex 、繊維長 3 mm のポリエステル繊維55%、実施例1で用いた芯鞘複合繊維25%の配合比にした以外は実施例1と同様にしてスラリー8を調製した。円網抄紙機を用いて湿式抄紙し、坪量 $20\text{ g}/\text{m}^2$ 、厚み $65\text{ }\mu\text{m}$ の湿式不織布を作製した。該湿式不織布を 200°C に加熱した

直径1.2mのドラムロールに速度20m/minで接触させて熱処理し、キャパシタ用セパレーター8とした。

【0048】比較例3

フィブリル化高分子3を10%、繊維度0.1d tex、繊維長3mmのアクリル繊維60%、実施例1で用いた芯鞘複合繊維25%、フィブリル化セルロース1を5%の配合比にした以外は実施例1と同様にしてスラリー9を調製した。傾斜型抄紙機を用いて湿式抄紙し、坪量20g/m²、厚み65μmの湿式不織布を作製した。該湿式不織布を200℃に加熱した直径1.2mのドラムロールに速度20m/minで接触させて熱処理し、キャパシタ用セパレーター9とした。

【0049】＜キャパシタ1～9の作製＞電極活物質として平均粒径6μmの活性炭85%、導電材としてカーボンブラック7%、結着材としてポリテトラフルオロエチレン8%を混練して厚み0.2mmのシート状電極を作製した。これを厚み50μmのアルミニウム箔の両面に導電性接着剤を用いて接着させ、圧延して電極を作製した。この電極を正極および負極として用いた。キャパシタ用セパレーター1～9を負極と正極の間に介して積層し、巻回機を用いて渦巻き型に巻回して渦巻き型素子を作製した。正極側および負極側の最外層には何れもセパレーターを配した。この渦巻き型素子をアルミニウム製ケースに収納した。この素子を収納したケースごと200℃に5時間加熱し乾燥処理した。これを室温まで放冷した後、ケースに取り付けられた正極端子および負極端子に正極リードおよび負極リードを溶接した後、電解液注液口を残してケースを封口した。次いで、このケース内に電解液を注入し、注液口を密栓して電気二重層キャパシタ1～9を作製し、これをキャパシタ1～9とした。電解液には、プロピレンカーボネートに1.5mol/lになるように(C₂H₅)₃(CH₃)NBF₄を溶解させたものを用いた。

【0050】キャパシタ用セパレーター1～9およびキャパシタ1～9について、下記の試験方法により測定し、その結果を下記表1に示した。

【0051】＜比表面積＞セパレーター試料を50℃で24時間真空乾燥した後、HeとN₂の混合ガス気流中、50℃、30分間脱気し、BET1点法により、比表面積を測定し、下記表1に示した。

【0052】＜熱収縮率＞15cm×10cmの大きさに切り取った各セパレーター試料をアルミニウム板に載せ、縦方向に直角な2辺をクリップで挟んで固定し、200℃に設定した恒温乾燥機の中に3時間静置した。横方向の寸法を計り、元の寸法に対する収縮による寸法変化の割合を求め、熱収縮率(%)とし、下記表1に示した。

【0053】＜電解液保液率＞200mm角の大きさに切断したセパレーター試料の重量W₁を計測した後、該試料を＜キャパシタ1～9の作製＞で使用した電解液に1分間浸漬して、取り出し、密着された直径26.2mm、押し込み量0.3mm、硬度45°の2本のゴムロール間を通して、セパレーター表面の余剰液を除去したあとの試料の重量W₂を計測した。下記数式1により、キャパシタ用セパレーターの自重に対する電解液保液率(%)を求め、下記表1に示した。

【0054】

【数1】

$$\text{電解液保液率}(\%) = (W_2 - W_1) / W_1 \times 100$$

【0055】＜漏れ電流＞キャパシタ1～9に2.5Vの直流電圧を72時間印加して2.5Vまで充電させた直後の漏れ電流を測定し、下記表1に示した。漏れ電流が少ないことは、内部短絡防止性に優れることを意味する。

【0056】＜DC抵抗＞キャパシタ1～9に20mA/cm²の直流電流を印加して2.5Vまで充電した後、電流印加を止めて1時間経過後のキャパシタの電圧を測定し、2.5Vからの差、すなわち電圧降下を求め、これを充電電流で除した値をDC抵抗とし、下記表1に示した。DC抵抗が低いことは、キャパシタの内部抵抗が低く優れることを意味する。

【0057】

【表1】

例	比表面積 m^2/g	熱収縮率 %	電解液保液率 %	漏れ電流 mA	D C 抵抗
実施例 1	6.6	0.25	273.5	0.06	1.92
実施例 2	4.3	0.36	265.2	0.09	2.05
実施例 3	6.9	0.25	283.5	0.06	1.81
実施例 4	5.8	0.25	278.4	0.07	1.88
実施例 5	5.0	0.27	268.0	0.07	1.96
実施例 6	4.2	0.25	271.8	0.08	1.95
比較例 1	2.3	0.20	121.3	0.03	4.33
比較例 2	3.2	0.41	233.5	0.17	2.10
比較例 3	2.2	0.49	212.6	0.34	1.88

【0058】評価：表1の結果から明らかなように、実施例1～6で作製したキャパシタ用セパレーターは、融点または熱分解温度が250℃以上の高分子を含有する湿式不織布からなり、比表面積が $4\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であるため、耐熱性、電解液保持性、内部短絡防止性に優れ、該セパレーターを具備してなるキャパシタは、漏れ電流が小さく、且つ、内部抵抗が低く優れていた。

【0059】一方、比較例1で作製したキャパシタ用セパレーターは、比表面積が $4\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であるため、電解液保持性が低く、該セパレーターを具備してなるキャパシタは内部抵抗が著しく高くなった。

【0060】比較例2及び3で作製したキャパシタ用セパレーターは、比表面積が $4\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であるため、電解液保持性が低い、内部抵抗はそれほど高くない結果となった。これは、漏れ電流が大きめなことから明らかなように、部分的に内部短絡を起こしたためであり、キャパシタとして使えるものではない。

【0061】

【発明の効果】以上、説明した如く、本発明によれば、耐熱性、電解液保持性、内部短絡防止性に優れるキャパシタ用セパレーターを実現できる。